

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2005年10月13日 (13.10.2005)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2005/095102 A1

(51)国際特許分類⁷:

B32B 9/00

(74)代理人: 鎌田耕一, 外(KAMADA, Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番1号トモエマリオンビル7階 Osaka (JP).

(21)国際出願番号:

PCT/JP2005/006338

(22)国際出願日:

2005年3月31日 (31.03.2005)

(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25)国際出願の言語:

日本語

(26)国際公開の言語:

日本語

(30)優先権データ:

特願2004-104503 2004年3月31日 (31.03.2004) JP
特願2004-271618 2004年9月17日 (17.09.2004) JP
特願2004-271624 2004年9月17日 (17.09.2004) JP

(84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1058552 東京都港区海岸二丁目1番7号 Tokyo (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 佐々木輝幸 (SASAKI, Teruyuki) [JP/JP]; 〒1058552 東京都港区海岸二丁目1番7号 日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 井口一行 (INOGUCHI, Kazuyuki) [JP/JP]; 〒1058552 東京都港区海岸二丁目1番7号 日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 神谷和孝 (KAMITANI, Kazutaka) [JP/JP]; 〒1058552 東京都港区海岸二丁目1番7号 日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドノート」を参照。

(54) Title: ARTICLE WITH SILICA COATING FORMED AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54)発明の名称: シリカ系膜が形成された物品およびその製造方法

WO 2005/095102 A1

(57) Abstract: An article with silica coating formed, wherein although the coating is one produced by a sol gel process and having a thickness as large as over 300 nm, the coating is not detached from the base material after Taber's abrasion resistance test prescribed in Japanese Industrial Standards (JIS) R 3212. This coating can be formed by an improved sol gel process, namely, a sol gel process comprising employing a coating liquid wherein the concentration of silicon alkoxide in terms of SiO₂ exceeds 3 mass% and is lower than 9 mass% and wherein the mass molarity of proton is in the range of 0.001 to 0.2 mol/kg and the molar amount of water in the range of 4 times to 10 times the total molar amount of silicon atoms and further comprising heating the base material at temperature higher than 100°C.

(57)要約: 本発明は、ゾルゲル法により形成された300 nmを超える厚膜であるにも拘わらず、日本工業規格 (JIS) R 3212に規定されたテーバー摩耗試験の後に、膜が基材から剥離しない、シリカ系膜が形成された物品を提供する。この膜は、改良されたゾルゲル法、即ち、シリコンアルコキシドの濃度が、SiO₂換算で3質量%を超える9質量%未満、プロトンの質量モル濃度が0.001~0.2 mol/kg、水のモル数が、シリコン原子の総モル数の4倍以上10倍以下としたコーティング液を用い、100°Cを超える温度で基材を加熱するゾルゲル法により成膜できる。

明細書

シリカ系膜が形成された物品およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、シリカ系膜が形成された物品およびその製造方法に関し、特に改善したゾルゲル法により、厚くても機械的強度に優れたシリカ系膜が形成された物品およびその製造方法により得られた物品に関する。

背景技術

[0002] シリカ系の膜は一般に硬質であり、基材を被覆する膜の形態でも利用される。しかし、シリカ系膜を得ようとすると、溶融法では高温処理が必要になるため、基材および膜を構成する材料が制限される。

[0003] ゾルゲル法は、金属の有機または無機化合物の溶液を出発原料とし、溶液中の化合物の加水分解反応および重縮合反応によって、溶液を金属の酸化物または水酸化物の微粒子が溶解したゾルとし、さらにゲル化させて固化し、このゲルを必要に応じて加熱して酸化物固体を得る方法である。

[0004] ゾルゲル法は、低温でのシリカ系膜の製造を可能とする。ゾルゲル法によりシリカ系膜を形成する方法は、例えば、特開昭55-034258号公報、特開昭63-241076号公報、特開平8-27422号公報、特開昭63-268772号公報、特開2002-088304号公報、特開平5-85714号公報、特開平6-52796号公報、特開昭63-168470号公報、特開平11-269657号公報、に開示されている。

[0005] 一般に、ゾルゲル法により形成したシリカ系膜は、熔融法により得たシリカ系膜と比較すると、機械的強度に劣る。

[0006] 特開平11-269657号公報には、シリコンアルコキシドおよびその加水分解物(部分加水分解物を含む)の少なくとも1つがシリカ換算で0.010~3重量%、酸0.0010~1.0規定、および水0~10重量%を含有するアルコール溶液をコーティング液として基材に塗布してシリカ系膜を形成する方法、が開示されている。

[0007] この方法により得られたシリカ系膜は、乾布摩耗試験に耐える程度の強度を有し、十分であるとは言えないまでもゾルゲル法により得られた膜としては良好な機械的強

度を有する。しかし、特開平11－269657号公報が開示する方法により成膜できるシリカ系膜は、実用に耐える外観を確保しようとすると、その膜厚が最大でも250nmに制限される。ゾルゲル法により形成されるシリカ系膜の厚みは、通常、100～200nm程度である。

[0008] 特開昭63－168470号公報が開示するように、コロイド状シリカを添加したコーティング液からは、一度の塗布により、 $1\text{ }\mu\text{m}$ を超える厚膜を形成できる。しかし、このコーティング液から得られる膜は、鉛筆硬度が8H程度にとどまり、十分に高い機械的強度を有しない。

[0009] コーティング液を二度塗りすると、得られる膜の厚みは増す。しかし、こうして得られたシリカ系膜は、機械的強度、特に膜の耐摩耗性、について高い特性を有しない。これは、主として、コーティング液の二度塗りが膜のクラックを誘発するためである。

[0010] 以上のような事情から、ゾルゲル法により、膜厚が250nmを超える程度に厚く、かつ機械的強度に優れたシリカ系膜を得ることは困難であった。

発明の開示

[0011] 本発明は、機械的強度に優れたシリカ系膜を製造するための新たなゾルゲル法を提供する。本発明によれば、膜厚が300nmを超えても、機械的強度に優れたシリカ系膜を得ることができる。

[0012] 本発明は、基材と、前記基材の表面にゾルゲル法により形成されたシリカ系膜とを含む、シリカ系膜が形成された物品であって、前記シリカ系膜の膜厚が300nmを超え、かつ前記シリカ系膜の表面に対して実施する日本工業規格(JIS)R 3212に規定されたテーバー摩耗試験の後に、前記シリカ系膜が前記基材から剥離しない、シリカ系膜が形成された物品、を提供する。

[0013] 本明細書において、シリカ系膜とは、シリカが含有率の最も高い成分である膜をいう。JIS R 3212によるテーバー摩耗試験は、市販のテーバー摩耗試験機を用いて実施できる。この試験は、上記JISに規定されているとおり、500g重の荷重を印加しながら行う、回転数1000回の摩耗試験である。

[0014] 本発明は、その別の側面から、基材と、前記基材の表面に形成されたシリカ系膜とを含む、シリカ系膜が形成された物品のゾルゲル法による製造方法であって、前記

基材の表面に前記シリカ系膜の形成溶液を塗布する工程と、前記形成溶液が塗布された基材を加熱する工程と、を含む製造方法を提供する。

- [0015] 本発明の製造方法において、前記形成溶液は、シリコンアルコキシド、強酸、水およびアルコールを含み、前記シリコンアルコキシドの濃度が、当該シリコンアルコキシドに含まれるシリコン原子を SiO_2 に換算したときの SiO_2 濃度により表示して3質量%を超え9質量%未満であり、前記強酸の濃度が、前記強酸からプロトンが完全に解離したと仮定したときのプロトンの質量モル濃度により表示して0.001～0.2mol/kgの範囲にあり、前記水のモル数が、前記シリコンアルコキシドに含まれるシリコン原子の総モル数の4倍以上10倍以下である。
- [0016] 本発明の製造方法では、100°Cを超える温度で前記基材を加熱する。
- [0017] 本発明によれば、ゾルゲル法により形成した、厚みが300nmを超える厚膜であるにもかかわらず、機械的強度に優れたシリカ系膜を形成できる。

発明を実施するための最良の形態

- [0018] まず、本発明によって、膜の機械的強度が改善される理由を説明する。
- [0019] シリコンアルコキシドを出発原料とするゾルゲル法の場合、膜の形成溶液(コーティング液)に含まれるシリコンアルコキシドは、コーティング液中において、水と触媒との存在の下、加水分解反応および重縮合(脱水縮合)反応を経てシロキサン結合を介したオリゴマーとなり、これに伴ってコーティング液はゾル状態となる。
- [0020] ゾル状態となったコーティング液は基材に塗布され、塗布されたコーティング液からはアルコールなどの有機溶媒、水が揮発する。この乾燥工程において、オリゴマーは濃縮され、分子量が大きくなり、やがて流動性を失う。こうして、基材上に半固形状のゲルからなる膜が形成される。ゲル化の直後は、シロキサン結合のネットワークの隙間に、有機溶媒や水が満たされている。ゲルから溶媒や水が揮発すると、シロキサンポリマーが収縮し、膜が硬化する。
- [0021] 従来のゾルゲル法により得たゲルでは、有機溶媒や水が除去された後に残された隙間は、400°C程度までの熱処理を行った後にも、完全に埋まることなく細孔として残存していた。細孔が残ると、膜の機械的強度は十分に高くはならない。このため、従来は、十分に硬い膜を得るためにには、400°Cを上回る高温、例えば450°C以上、

好ましくは500°C以上、での熱処理が必要になると考えられてきた。

- [0022] ゾルゲル法によるシリカ系膜の熱処理における、反応と温度との関係についてさらに詳しく述べる。約100～150°Cの熱処理では、コーティング液に含まれている溶媒や水が蒸発する。約250～400°Cの熱処理では、原料に有機材料が含まれていると、その有機材料が分解し、蒸発する。約500°C以上の熱処理では、ゲル骨格の収縮が起り、膜が緻密になる。
- [0023] ゲル化した後に残存するネットワークの隙間の大きさは、液中のシリコンアルコキシドの重合の形態に依存する。
- [0024] 重合の形態は、溶液のpHによって相違する。酸性の液中では、シリコンアルコキシドのオリゴマーは直鎖状に成長しやすい。このような液を基材に塗布すると、直鎖状のオリゴマーが折り重なって網目状組織を形成し、得られる膜は比較的隙間の小さい緻密な膜となる。しかし、直鎖状のポリマーが折り重なった状態で固化されるため、ミクロ構造は強固ではなく、隙間から溶媒や水が揮発する際にクラックが入りやすい。
- [0025] 一方、アルカリ性の液中では、球状のオリゴマーが成長しやすい。このような液を基材に塗布すると、球状のオリゴマーが互いにつながった構造を形成し、比較的大きな隙間を有する膜となる。この隙間は、球状のオリゴマーが結合し成長して形成されるため、隙間から溶媒や水が揮発する際にクラックは入りにくい。
- [0026] 本発明は、比較的緻密な膜ができる酸性領域で、強酸の濃度、水分量などを適切に調整すると、ある条件下では、厚膜としても緻密でクラックのない膜を形成できるという知見に基づいて完成された。
- [0027] シラノールの等電点は2である。これは、コーティング液のpHが2であると、液中ににおいてシラノールが最も安定に存在できる、ということを示している。つまり、加水分解されたシリコンアルコキシドが溶液中に多量に存在する場合においても、溶液のpHが2程度であれば、脱水縮合反応によりオリゴマーが形成される確率が非常に低くなる。この結果、加水分解されたシリコンアルコキシドが、モノマーまたは低重合の状態で、コーティング液中に存在できることとなる。
- [0028] pHが2程度の領域では、シリコンアルコキシドは、1分子当たり1個のアルコキシル基が加水分解され、シラノールとなった状態で安定化される。例えば、テトラアルコキ

シシランには4つのアルコキシリル基があるが、そのうちの1つのアルコキシリル基が加水分解され、シラノールとなった状態で安定化されるのである。

- [0029] ゾルゲル溶液に、強酸のプロトンが完全に解離したとしたときのプロトンの質量モル濃度(以下、単に「プロトン濃度」と称することがある)で、0.001～0.1mol/kgとなるように強酸を添加すると、溶液のpHは3～1程度となる。この範囲にpHを調整すると、コーティング液中において、シリコンアルコキシドがモノマーまたは低重合のシラノールとして安定して存在できる。pH2前後というのは、比較的強い酸性状態であり、このようなpHを得るためにには、強酸を用いる必要がある。
- [0030] 本発明のコーティング液は、水とアルコールの混合溶媒を含み、必要に応じて他の溶媒を添加することが可能であるが、そのような混合溶媒の場合にも、強酸を用い、かつ強酸からプロトンが完全に解離したと仮定したときのプロトンの質量モル濃度を0.001～0.2mol/kgとなるようにすることで、pH2前後の液とすることができます。
- [0031] プロトンの質量モル濃度の計算に当たっては、使用する酸の水中での酸解離指数が、4以上のプロトンを考慮する必要はない。例えば、弱酸である酢酸の水中での酸解離指数は4.8であるから、コーティング液に酢酸を含ませた場合にも、酢酸のプロトンは前記プロトン濃度には含めない。本件明細書において、強酸とは、具体的には、水中での酸解離指数が4未満のプロトンを有する酸をいう。
- [0032] なお、上述のように、プロトン濃度を強酸のプロトンが完全に解離したとしたときの濃度として規定する理由は、アルコールのような有機溶媒と水との混合液中では、強酸の解離度を正確に求めることが困難であるためである。
- [0033] コーティング液のpHを1～3程度に保ち、これを基材表面に塗布して乾燥させると、加水分解が不完全で、また低重合状態にあるシリコンアルコキシドが密に充填されるため、細孔が小さく、かなり緻密な膜が得られる。
- [0034] この膜は緻密ではあるが、200～300°Cで加熱しても、加水分解が不十分であることに起因して、ある硬度以上にはならない。そこで、シリコンアルコキシドの加水分解をコーティング液の塗布前のみならず塗布後においても容易に進行するように、水を、シリコンアルコキシドに対して過剰に添加する。加水分解が進行しやすい状態とすると、高温に加熱しなくとも膜が硬くなる。具体的には、シリコンアルコキシドに含まれ

るシリコン原子の総モル数に対し、加水分解に必要とされる最大のモル数、即ち4倍以上のモル数の水を添加しておく。

- [0035] 乾燥工程では、溶媒の揮発と並行して水も蒸発する。これを考慮すると、水のモル数は、上記シリコン原子の総モル数に対し、4倍を超える程度、例えば5倍～10倍、とすることが好ましい。
- [0036] なお、シリコンアルコキシドでは、1つのシリコン原子について最大4つのアルコキシル基が結合しうる。アルコキシル基の数が少ないアルコキシドでは、加水分解に必要な水のモル数は少なくなる。また、4つのアルコキシル基がシリコン原子に結合したテトラアルコキシランであっても、その重合体(例えば、コルコート製「エチルシリケート40」などとして市販されている)では、加水分解に必要な水の総モル数は、シリコン原子の4倍よりも少ない(重合体のSiのモル数をnとすると($n \geq 2$)、化学量論的に加水分解に必要な水のモル数は、 $(2n + 2)$ モルとなる)。重合度の高いアルコキシラン原料を使うほど、加水分解に必要な水のモル数は少なくなる。したがって、現実には、シリコンアルコキシドの加水分解に必要な水のモル数は、シリコンアルコキシドに含まれるシリコン原子の総モル数の4倍を下回ることもあるが、過剰な水の添加がむしろ好ましいことを考慮し、本発明では、シリコン原子の総モル数の4倍以上のモル数の水を添加することとした。
- [0037] 化学量論的に加水分解に必要なモル数を超える水を添加すると、乾燥工程におけるシリコンアルコキシドの加水分解反応が促進される。溶媒の揮発および水の蒸発に伴って、塗布された液におけるpHが上記の範囲から変動することも、加水分解が促進される要因の一つとなる。こうして、緻密な膜を形成し、かつ加水分解および重縮合反応を十分に進行させると、硬質の膜が形成される。その結果、従来よりも低温の熱処理により、機械的強度に優れた膜を得ることができる。
- [0038] この方法を用いると、厚くても機械的強度に優れたシリカ系膜を得ることができる。厚い膜を得るために、シリコンアルコキシドの濃度が比較的高くなるように、例えばシリコンアルコキシドに含まれるシリコン原子が $\text{SiO}_{\frac{1}{2}}$ に換算したときの $\text{SiO}_{\frac{1}{2}}$ 濃度により表示して3質量%を超えるように、コーティング液を調製するとよい。
- [0039] ただし、シリコンアルコキシドの濃度は、上記 $\text{SiO}_{\frac{1}{2}}$ 濃度により表示して9質量%以下

となるように調整するべきである。シリコンアルコキシドの濃度が高すぎると、乾燥工程での膜収縮が大きくなつて膜にクラックが発生し、膜の機械的強度が低下することがあるためである。

- [0040] さらに、水のモル数はシリコン原子の総モル数の10倍以下とすべきである。水が多くなると、乾燥工程での膜収縮が大きくなつて膜にクラックが発生し、膜の機械的強度が低下することがあるためである。
- [0041] 以上のようなゾルゲル法の改善により、本発明によれば、厚くても、JIS R 3212に規定されたテーバー摩耗試験を適用しても、基材から剥離しないシリカ系膜が形成された物品、が提供される。
- [0042] シリカ系膜の膜厚は、300nmを超えたものとすることができるが、必要に応じ、350nm以上、400nm以上、さらに450nm以上、とすることも可能である。本発明によれば、かなり厚い膜を形成することもできるが、テーバー摩耗試験後に膜が剥離しないためには、膜厚の上限は $1 \mu m$ 未満、好ましくは800nm未満、より好ましくは700nm未満、とするとよい。
- [0043] 本発明によれば、テーバー摩耗試験の後に測定した、当該テーバー摩耗試験を適用した部分のヘイズ率を4%以下、さらには3%以下、とすることもできる。これは、熔融法により得たガラス質膜に相当する機械的強度である。
- [0044] 本発明によれば、耐熱性が特に優れていない基材上にも、機械的強度に優れた厚いシリカ系膜を成膜できる。本発明では、基材がガラス板または樹脂板であってよい。
- [0045] 熔融温度の低下のため、熔融法によるガラス原料では、アルカリ成分、例えばNa, K, が含まれていることが多い。これに対し、ゾルゲル法により成膜される本発明のシリカ系膜はアルカリ成分を含んでいなくてもよい。基材として、熔融法によるガラス板、例えば汎用のソーダライムシリカガラス板に代表されるアルカリ成分を含むガラス板を用いる場合、本発明による物品は、アルカリ成分を含むガラス板と、その表面に形成された、アルカリ成分を実質的に含まないシリカ系膜を有することになる。ここで、実質的に含まないとは、ガラス板から膜中に拡散する程度の微量のアルカリ成分を許容する趣旨である。

- [0046] 本発明によるシリカ系膜は、シリカ、さらには膜に残存することがある膜原料由來の成分(例えば酸、アルコキシル基由來の残存成分)以外の成分を含んでいてもよい。
- [0047] 本発明によるシリカ系膜は、厚く成膜できるため、各種の機能を膜に付与するための機能性材料の添加に有利である。
- [0048] シリカ系膜に添加できる機能性材料としては、各種の微粒子が挙げられる。微粒子としては、導電性酸化物微粒子および有機物微粒子から選ばれる少なくとも一方が好適である。代表的な導電性酸化物微粒子は、ITO(インジウム錫酸化物)微粒子である。有機物微粒子としては、ラテックス微粒子などを例示できる。
- [0049] ITO微粒子は250°C以上の加熱で熱遮蔽能が低下する。本発明では、機能性材料の耐熱性に応じ、適宜、基材の加熱温度を調整するとよい。
- [0050] 本発明によるシリカ系膜は、上記のように有機物を含んでいても構わないが、有機物を実質的に含まない膜であってもよい。ここで、実質的に含まないとは、形成溶液に含まれるシリコンアルコキシド、酸としての有機酸などの有機原料に由來して膜に含まれうる微量の有機成分を許容する趣旨である。本発明によるシリカ系膜は、有機物を実質的に含まず、親水性有機ポリマーを含まない膜であってもよい。
- [0051] 本発明の方法では、シリコンアルコキシドは、テトラアルコキシランおよびその重合体の少なくとも一方が好適である。シリコンアルコキシドおよびその重合体は、加水分解されたアルコキシル基を含んでいてもよい。
- [0052] 本発明の製造方法に用いる酸は、強酸が好ましい。強酸としては、塩酸、硝酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、硫酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、シュウ酸を例示できる。強酸のうち、揮発性の酸は、加熱時に揮発して硬化後の膜中に残存することができないので、好ましく用いることができる。硬化後の膜中に酸が残ると、無機成分の結合の妨げとなって、膜硬度を低下させてしまうことがある。
- [0053] 本発明の方法は、形成溶液の塗布工程と、形成溶液が塗布された基材の加熱工程とを含む。形成溶液に含まれる液体成分、例えば水およびアルコール、の少なくとも一部、好ましくは実質的に全部、は加熱工程において、あるいは加熱工程とこの工程に先立って行われる乾燥工程とにおいて除去される。
- [0054] 加熱工程では、100°Cを超える温度、好ましくは150°Cを超える温度、に基材が加

熱され、この加熱により、シリカ系膜が硬化して膜の機械的強度が向上する。この工程における加熱温度は、高すぎるとクラックが発生することがあるため、例えば400°C以下、好ましくは300°C以下である。

[0055] 本発明によるシリカ系膜は、比較的低温の熱処理で熔融ガラスに匹敵する膜硬度を有しうるため、自動車用あるいは建築用の窓ガラスに適用しても、十分実用に耐える。

[0056] 以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。

[0057] (実施例1)

エチルアルコール(片山化学製)89. 8gに、テトラエトキシシラン(信越化学製)10. 6g、純水7. 0g、濃塩酸(35質量%、関東化学製)0. 05gを添加、攪拌し、形成溶液を得た。

[0058] この溶液中のシリコンアルコキシド(テトラエトキシシラン)の含有量(シリカ換算)、プロトン濃度および水の含有量は、表1に示す通りである。なお、水の含有量には、エチルアルコール中に含まれる水分(0. 35質量%)を加えて計算している。プロトン濃度は、塩酸に含まれるプロトンがすべて解離したとして算出した。水の含有量およびプロトン濃度の計算方法は、以下のすべての実施例、比較例において同一である。

[0059] 次いで、洗浄したソーダ石灰珪酸塩ガラス基板(100×100mm)上に、湿度30%、室温下でこの形成溶液をフローコート法にて塗布した。そのまま、室温で約30分程度乾燥した後、予め200°Cに昇温したオーブンに投入し40分加熱し、その後冷却した。得られた膜は、400nm厚のクラックのない透明度の高い膜であった。

[0060] 膜の硬さの評価は、JIS R 3212に準拠した摩耗試験によって行った。すなわち、市販のテーバー摩耗試験機(TABER INDUSTRIES社製 5150 ABRASER)を用い、500gの荷重で1000回摩耗を行い、摩耗試験前後のヘイズ率の測定を行った。膜厚、クラックの有無、およびテーバー試験後の膜剥離の有無を表1に示す。

[0061] テーバー摩耗試験前のヘイズ率は0. 1%、同試験後のヘイズ率は3. 3%であった。なお、ブランクとして、熔融ガラス板におけるテーバー試験前後のヘイズ率を測定したところ、試験前が0. 0%。試験後が1. 5%であった。なお、ヘイズ率は、スガ試験機社製HGM-2DPを用いて測定した。

- [0062] 実施例1で作製したシリカ膜付きガラス板は、自動車用あるいは建築用の窓ガラスとしても、十分に実用性を有している。自動車用の窓ガラスでは、テーバー試験後のヘイズ率は4%以下が求められている。
- [0063] (実施例2～7) (比較例1～2)
原料の配合比を変更した以外は、実施例1と同様にして、膜を形成した。原料の配合比を、膜厚、テーバー摩耗試験の結果と併せて表1に示す。
- [0064] 実施例2～7および比較例1～2では、プロトン濃度のみを変更した。プロトン濃度を低くした比較例1では、形成溶液がガラス板にはじかれて塗布できなかつた。これは、シリコンアルコキシドの加水分解が極度に不十分であったためであると考えられる。プロトン濃度を高くした実施例7では、膜の一部にクラックが発生したが、クラックが発生しなかつた領域について実施したテーバー摩耗試験の結果、膜は剥がれなかつた。さらにプロトン濃度を高くした比較例2では、実施例7よりも広い領域で膜にクラックが発生したため、膜厚を測定できず、クラックが発生しなかつた領域について実施したテーバー摩耗試験の結果、膜が剥がれた。
- [0065] (実施例8～9) (比較例3～4)
原料の配合比を変更した以外は、実施例1と同様にして、膜を形成した。原料の配合比を、膜厚、テーバー摩耗試験の結果と併せて表1に示す。
- [0066] 実施例8～9および比較例3～4では、水の添加量のみを変更した。比較例3では、剥離を伴う微細なクラックが発生し、テーバー磨耗試験により膜が剥離した。実施例9および比較例4では、膜の一部にクラックが発生したが、クラックが発生しなかつた領域について実施したテーバー摩耗試験の結果、実施例9では膜が剥がれず、比較例4では膜が剥がれた。
- [0067] (実施例10～12) (比較例5)
原料の配合比を変更した以外は、実施例1と同様にして、膜を形成した。原料の配合比を、膜厚、テーバー摩耗試験の結果と併せて表1に示す。
- [0068] 実施例10～12および比較例5では、シリコンアルコキシドの添加量のみを変更した。すべての場合において膜の一部にクラックが発生したが、クラックが発生しなかつた領域について実施したテーバー摩耗試験の結果、実施例10～12では膜が剥がれ

ず、比較例5では膜が剥がれた。なお、比較例5では、膜厚を測定できない程度にクラックが多数発生した。

[0069] [表1]

	シリコンアルコキシド (SiO ₂ 換算; 質量%)	プロトン 濃度 (mol/kg)	水 (対 Si 量; モル比)	膜厚 (nm)	クラック の有無	テープ一試験後 膜剥がれの 有無
実施例 1	3.1	0.004	8	400	なし	なし
比較例 1	5.0	0.0001	7	—	—	—
実施例 2	5.0	0.001	7	480	なし	なし
実施例 3	5.0	0.01	7	510	なし	なし
実施例 4	5.0	0.02	7	480	なし	なし
実施例 5	5.0	0.03	7	450	なし	なし
実施例 6	5.0	0.05	7	480	なし	なし
実施例 7	5.0	0.1	7	460	あり	なし
比較例 2	5.0	0.3	7	—	あり	あり
比較例 3	5.0	0.01	2	—	あり	あり
実施例 8	5.0	0.01	4	430	なし	なし
実施例 9	5.0	0.01	10	490	あり	なし
比較例 4	5.0	0.01	15	460	あり	あり
実施例 10	6.0	0.01	7	520	あり	なし
実施例 11	7.0	0.01	7	630	あり	なし
実施例 12	8.0	0.01	7	740	あり	なし
比較例 5	9.0	0.01	7	—	あり	あり

[0070] 以上に記載した実施例、比較例は、本発明を説明するための例示に過ぎず、本発明がこれらの例に制限されるわけではない。

[0071] 例えば、シリコンアルコキシドとしては、テトラメトキシシラン、メチルシリケートなどを用いてもよい。

[0072] また、シリコンアルコキシドとして、有機修飾されたアルコキシドを用いてもよい。ただし、この場合は、有機修飾されているシリコンアルコキシドが、有機修飾されていないシリコンアルコキシドのシリコン原子のモル数の10%以下の量となるようにすることが

好みしい。

- [0073] 酸としては、硫酸、p-スルホン酸、メタンスルホン酸などを用いてもよい。
- [0074] アルコールとしては、メチルアルコール、1-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、t-ブチルアルコールなどを用いてもよい。
- [0075] さらに、本発明によるシリカ系膜には、シリカ以外の金属酸化物を添加してもよい。
- [0076] 例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、コバルト、鉄、ニッケル、銅、アルミニウム、ガリウム、インジウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、亜鉛などの金属の塩化物、酸化物、硝酸塩などをコーティング液に添加してもよい。
- [0077] ボロンに関しては、ホウ酸、あるいはホウ素のアルコキシドをアセチルアセトンなどの β -ジケトンでキレート化して添加することが可能である。
- [0078] チタン、ジルコニウムに関しては、オキシ塩化物、オキシ硝酸化物、あるいはアルコキシドを β -ジケトンでキレート化して添加することが可能である。
- [0079] アルミニウムに関しては、アルコキシドを β -ジケトンでキレート化して添加することが可能である。

産業上の利用可能性

- [0080] 本発明によるシリカ系膜が形成された物品は、下地膜、保護膜、低反射膜、紫外線遮蔽膜、赤外線遮蔽膜、着色膜などとして有用である。

請求の範囲

- [1] 基材と、前記基材の表面にゾルゲル法により形成されたシリカ系膜とを含む、シリカ系膜が形成された物品であって、
前記シリカ系膜の膜厚が300nmを超えるか、かつ
前記シリカ系膜の表面に対して実施するJIS R 3212に規定されたテーバー摩耗試験の後に、前記シリカ系膜が前記基材から剥離しない、
シリカ系膜が形成された物品。
- [2] 前記シリカ系膜の膜厚が350nm以上1μm未満である請求項1に記載の物品。
- [3] 前記シリカ系膜の膜厚が400nm以上1μm未満である請求項2に記載の物品。
- [4] 前記基材がガラス板または樹脂板である請求項1に記載の物品。
- [5] 前記基材がアルカリ成分を含むガラス板であり、前記シリカ系膜が実質的にアルカリ成分を含まない請求項1に記載の物品。
- [6] 基材と、前記基材の表面に形成されたシリカ系膜とを含む、シリカ系膜が形成された物品のゾルゲル法による製造方法であって、
前記基材の表面に前記シリカ系膜の形成溶液を塗布する工程と、
前記形成溶液を塗布した基材を加熱する工程と、を含み、
前記形成溶液が、シリコンアルコキシド、強酸、水およびアルコールを含み、
前記シリコンアルコキシドの濃度が、当該シリコンアルコキシドに含まれるシリコン原子をSiO₂に換算したときのSiO₂濃度により表示して3質量%を超えて9質量%未満であり、
前記水のモル数が、前記シリコンアルコキシドに含まれるシリコン原子の総モル数の4倍以上10倍以下であり、
前記強酸の濃度が、前記強酸からプロトンが完全に解離したと仮定したときのプロトンの質量モル濃度により表示して0.001～0.2mol/kgの範囲にあり、
100°Cを超える温度で前記基材を加熱する、
シリカ系膜が形成された物品の製造方法。
- [7] 前記シリカ系膜の膜厚が300nmを超えるように前記形成溶液を塗布する請求項6に記載の物品の製造方法。

- [8] 前記シリカ系膜の膜厚が350nm以上1 μ m未満となるように前記形成溶液を塗布する請求項7に記載の物品の製造方法。
- [9] 150°Cを超える温度で前記基材を加熱する請求項6に記載の物品の製造方法。
- [10] 150°Cを超えて400°C以下の温度で前記基材を加熱する請求項9に記載の物品の製造方法。
- [11] 前記シリコンアルコキシドが、テトラアルコキシランおよびその重合体の少なくとも一方を含む請求項6に記載の物品の製造方法。
- [12] 前記基材がガラス板または樹脂板である請求項6に記載の物品の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006338

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B32B9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B32B9/00, C09D1/00-10/00, 101/00-201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPIL

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-277537 A (Gunze Ltd.), 02 October, 2003 (02.10.03), Claims; Par. Nos. [0022] to [0023] (Family: none)	1-12
Y	JP 8-295844 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 12 November, 1996 (12.11.96), Claims; Par. No. [0042] (Family: none)	1-12
X	WO 2002/53345 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 11 July, 2002 (11.07.02), Claims & EP 1344620 A & US 2003/27967 A	1-12
Y		1-12

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 June, 2005 (02.06.05)Date of mailing of the international search report
21 June, 2005 (21.06.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006338

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-348542 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 04 December, 2002 (04.12.02), Claims & WO 2002/74447 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int.Cl.⁷ B32B9/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int.Cl.⁷ B32B9/00、C09D1/00-10/00、101/00-201/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-277537 A (グンゼ株式会社)、	1-12
Y	2003.10.02、特許請求の範囲、0022-0023 (ファミリーなし)	1-12
X	JP 8-295844 A (積水化学工業株式会社)、	1-12
Y	1996.11.12、特許請求の範囲、0042 (ファミリーなし)	1-12
X	WO 2002/53345 A (日本板硝子株式会社)、	1-12
Y	2002.07.11、請求の範囲 & EP 1344620 A & US 2003/27967 A	1-12

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.06.2005

国際調査報告の発送日 21.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

4 S 9633

平井 裕彰

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 2002-348542 A (日本板硝子株式会社)、 2002.12.04、特許請求の範囲、 & WO 2002/74447 A	1-12